

EXPRESS MAIL NO.  
EV889129626US

DERWENT-ACC-NO: 1979-85188B

DERWENT-WEEK: 197947

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sensitive, non-polluting recording medium  
giving high contrast - contains a light-absorbing metal  
oxide, e.g. indium or chromium oxide, and an oxidising  
agent, e.g. manganese dioxide etc.

PATENT-ASSIGNEE: CANON KK [CANO]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0040657 (April 6, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 54133134 A</u>	October 16, 1979	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): B41M005/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54133134A

BASIC-ABSTRACT:

A recording medium has a recording layer which changes in optical density at the portion where the energy beam is irradiated and contains (I) metal oxide and (II) oxidising agent. (I) has light-absorbing properties because of the deficiency of oxygen. The layer made of (I) and (II) are laminated or are contained in the recording layer as a mixt. The recording layer is formed by electron beam deposition. The recording medium also contains (III) a reflection-preventing layer and/or (IV) a protecting layer.

(I) is produced by depositing e.g. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbZnO<sub>3</sub>, etc. under a high vacuum. (II) is e.g. MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, etc. (III) and (IV) are pref. transparent dielectric substances, e.g. ZnS, MgO, SiO<sub>2</sub>, organic

polymer  
resins, etc. and (II) oxidises (I) and makes it transparent.

TITLE-TERMS: SENSITIVE NON POLLUTION RECORD MEDIUM HIGH CONTRAST  
CONTAIN LIGHT

ABSORB METAL OXIDE INDIUM CHROMIUM OXIDE OXIDATION AGENT  
MANGANESE

DI OXIDE

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P75

CPI-CODES: A12-L01; G06-C06; G06-F04; L02-J02C; L03-G04;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 2595 2803 2804

Multipunch Codes: 011 04- 435 516 523 658

PAT-NO: JP354133134A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54133134 A  
TITLE: RECORDING MEDIUM  
PUBN-DATE: October 16, 1979

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
OSADA, YOSHIYUKI  
OGURA, SHIGETARO  
YOSHIOKA, SEISHIRO  
YAMAGATA, IKUAKI  
OIKAWA, YOKO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CANON INC	N/A

APPL-NO: JP53040657

APPL-DATE: April 6, 1978

INT-CL (IPC): B41M005/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a recording medium through energy beam radiation of high contrast and sensitivity suited for high speed recording by containing the specific metal oxides and oxidizing agents thereby providing the recording layer.

CONSTITUTION: Non-transparent metal oxide layers 1 of oxygen starvation state obtained through vapor deposition of compounds such as In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, etc. in a high vacuum of about 10<sup>-5</sup> to 10<sup>-6</sup> and layers 2 of oxidizing agents such as MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub> are

alternately laminated on a substrate 3 to form a recording layer 4 (or both of the abovementioned materials may be mixed). The mole ratios of the abovementioned oxides of oxygen starvation state and oxidizing agents are preferably about 0.001 to 1 (particularly 0.01 to 1). The provision of an antireflecting layer, protecting layer on the recording layer 4 is also desirable.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-133134

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 41 M 5/00

識別記号 ⑥日本分類  
103 K 0

府内整理番号  
6609-2H

③公開 昭和54年(1979)10月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④記録媒体

②特 願 昭53-40657

②出 願 昭53(1978)4月6日

②發 明 者 長田芳幸

東京都目黒区目黒本町2-20-

1

同 小倉繁太郎

武藏野市境南町2-27-5の40

1号

同 吉岡征四郎

東京都目黒区八雲1-12-15

福田七郎方

②發 明 者 山県生明

横浜市緑区池辺町4311

同 及川洋子

川崎市高津区野川3865

②出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号

②代 理 人 弁理士 丸島儀一

明細書

1 発明の名称

記録媒体

2 特許請求の範囲

(1) エネルギービームの照射により該照射部の光学

透度が変化する記録層が、金属酸化物と酸化剤とを有することを特徴とする記録媒体。

(2) 金属酸化物は、酸素が欠乏している為に吸収性光

を有する特許請求の範囲第(1)項記載の記録媒体。

(3) 金属酸化物からなる層と酸化剤からなる層とが積層されている特許請求の範囲第(1)項ないし第(2)項記載の記録媒体。

(4) 金属酸化物と酸化剤とが記録層中に混在している特許請求の範囲第(1)項ないし第(2)項の記録媒

体。

(5) 記録層が電子ビーム蒸着で製造された特許請求

の範囲第(1)項ないし第(4)項記載の記録媒体。

(6) 反射防止層を有する特許請求の範囲第(1)項ないし第(5)項記載の記録媒体。

(7) 保護層を有する特許請求の範囲第(1)項ないし第(6)項記載の記録媒体。

3 発明の詳細な説明

本発明は、光照射、熱伝導その他の形で、エネルギーが供給されることにより、その部分に光学透度の変化を来たし、画像を形成するような金属酸化物薄膜による記録媒体に関するものである。

近年、情報量の飛躍的な増大に伴い、これらの情報を高速かつ、高密度に処理する必要性がむかに高まりつつあり、これに対して様々な情報記録媒体が提案されている。

例えば、その代表的なものとして、レーザービームを照射すると、その部分が溶解・蒸発・除去

され、画像を形成するような金属膜による記録媒体があげられる。このような金属薄膜としては、Bi, In, Sn, Rh, Ge, Zn等が用いられ、またこれに反射防止膜をつけたものが通常用いられる。記録のエネルギー源としては、Arレーザー、He-Neレーザー、半導体レーザー等のレーザー光が用いられ、これを1~10μm程度のスポットにしばつて照射する。

この記録媒体は、現像処理を必要としないと、500~1000本/mmの高解像度かつ高コントラストの画像が得られること、追加書き込み(アド・オン)が可能であること等の利点を有しているが、感度が $10^9 \sim 10^{10}$  erg/cm<sup>2</sup>と低く、また一般に金属薄膜の機械強度は弱いので、多くの場合オーバーコートによる補強を必要とするが、このためさらに感度が低下するという問題がある。ま

た、この記録媒体は、情報の書き込みが、金属薄膜の溶融・蒸発・除去というプロセスによって行なわれるため、活性な金属蒸気を発生するという問題点も有している。

情報を高速かつ高密度に処理する別の記録媒体としては、酸素欠乏状態の酸化物を還元して画像を得るようなものがある。例えば $Mo_x$  ( $0 < x \leq 3$ )、あるいは $Sb_2O_x$  ( $0 < x \leq 1.5$ )等の酸化物と、還元作用を有するCr, Mn, Fe, Ni等を成分とする薄膜から成り、レーザー光あるいはxe-フラッシュランプ等を照射することによつて、その部位が還元され不透明によるような記録媒体である。しかし酸素欠乏状態の酸化物は一般に半透明もしくは不透明であり、これを還元して不透明にしても十分なコントラストは得られない。また、酸素欠乏状態の酸化物の透過率を大きくす

ると、画像のコントラストはよくなるが、レーザー光に対する感度が低下するという問題がある。この点ではむしろ、光吸収率の大きい不透明な酸素欠乏状態の金属酸化物から成り、レーザー光照射によりその部位を酸化して透明化するような記録媒体の方が有利であると思われる。このような記録媒体もすでに公知であるが、例えば $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Torrの高真空中で蒸着された $In_2O_3$ 膜では膜厚1000Å, 波長5500Åで光透過率が5%以下となり、Arレーザー等を照射すると $10^9$  erg/cm<sup>2</sup>程度のエネルギーで、その部位が透明化する。

得られた画像のコントラストは透明化した部分の光透過率が約70~80%となるので十分といえる。しかし、この記録媒体では主に雰囲気中の酸素が酸素欠乏状態の酸化物中へ拡散してゆく現象

を記録プロセスとしているため照射するレーザー光のパルス巾が数十~数百nsecというような高速記録に対しては十分な結果を与えていないのが現状である。

本発明は、感度が高く、高速度記録に適したコントラストの良い廉価な記録媒体を提供することを目的とし、その特徴とするところは、酸素が欠乏しているために光吸収性を有する金属酸化物と酸化剤とを有する記録媒体にあり、この記録媒体にエネルギーを供給することにより光学濃度の変化を起して画像を形成せるものである。

従来の、酸素欠乏状態の金属酸化物による記録媒体では、レーザービーム等のエネルギーを供給すると、記録層の中へ表面から酸素が拡散してゆき、その結果、酸素欠乏状態の金属酸化物に酸素が供給されて、その部分が透明化することで記録

膜の、波長 5500 Åにおける光透過率は 5 % 程度である。これに対して  $1 \times 10^4$  Torr の真空度では 30 % 程度のものしか得られない。

原料の蒸発法としては抵抗加熱、電子ビーム、蒸着、スパンターリング等が用いられる。

酸化剤としては、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $CrO_3$ 、 $Co_2O_3$ 、 $CuO$ 、 $AgO$ 、 $Os_2O_3$ 、 $Pb_2O_4$ 等の、ある温度以上で著しく酸素を解離するようすべての酸化物が用いられる。また  $Ag_2O$ 、 $PoCl_3$ 、 $CuO_1$ 、キノン等のように光照射によって酸化作用を発揮するような光酸化性の物質も用いられる。 $PoCl_3$ 、 $CuO_1$ などは光照射によって直接酸素を放出するものではないが、本発明による記録媒体を構成する酸化剤としては有効である。その理由は、現下のところ明らかではないが恐らく記録層 4 の蒸発膜の空孔(ボア)中に吸着されている  $H_2O$  の水素

がこれらの物質に奪われるため、酸素が発生するものと思われる。

これら酸化剤は、スパンターリング真空蒸着法、化学蒸着法等により塗布する。この場合、蒸着は酸素雰囲気で行われることが多い。さらに蒸発源の温度は出来るだけ高いことが多い。また真空度が高すぎたり、蒸発源の温度が高すぎたりすると、酸化剤は蒸着中に酸素を解離してしまい、酸化剤としての機能を失うからである。

反射防止膜を形成する物質としては、 $ZnS$ 、 $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $GeF_2$ 等の弗化物及び $ZnO$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $In_2O_3$ 等の酸化物に代表される透明誘電体が好ましく、 $ZnS$ 、 $GeS_2$ 、 $Bi_2S_3$ 、 $InS$ 等のカルコゲン化合物あるいは、ニトロセルロース、アセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート等が用いられる。

一ト、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、パリレン等の有機高分子樹脂もまた有効である。反射防止条件を満たすためには形成される膜厚の精度が十分高くなければならないので、これらの物質は、真空蒸着、スパンターリング、化学蒸着等によつて塗膜される。

保護膜としては反射防止膜と同様  $ZnS$ 、 $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $GeF_2$ 等の弗化物および $ZnO$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $In_2O_3$ 等の酸化物に代表される透明誘電体あるいは、ニトロセルロース、アセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、パリレン等の有機高分子樹脂が用いられる。この場合、保護膜は反射防

止膜が兼ねていてもよいが、透明体による反射防止膜の場合、膜厚は数百 Å～数千 Å 程度であるから非常に大きな機械的強度が要求される場合には別個に保護膜を設けた方がよい。

本発明による記録媒体にエネルギーを供給する手段としては、 $He - Ne$  レーザー、 $Ar$  レーザー、 $YAG$  レーザー、 $He - Cd$  レーザー、半導体レーザー等のレーザー光および $Xe$ -フラッシュランプ等による光照射と、サーマルヘッド等による熱伝導があげられる。しかし、情報の高速、高密度記録に対しては、光照射による記録の方がはるかに有利である。

上述の記録媒体は速度が高くて高速記録が可能である。画像のコントラストも高く、反射式画像、色画像も作製できる。記録時に金属蒸気が発生することもなく安全で、装置をよごすこともない。

記録後の記録媒体表面も平面状で経時的に安定で  
保存も容易である。また記録媒体自体の製造も容易である。

( 実施例 1 )

酸化インジウムと二酸化マンガンを表1のよう  
な条件で、厚さ 7.5 μ のポリエスチルフィルム基  
板の上に、空氣蒸着法によりつけた。

表 1

	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>
真空度 Torr	$4 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$
* 加速電圧 kV	5.8	5.2
蒸着速度 $\mu/\text{sec}$	0.5	0.5
1-step の 膜厚 Å	~50	~20

蒸着材料の加熱は酸化インジウム、二酸化マン  
ガンのどちらも電子ビームを用いた。記録層の構

成は、酸化インジウム層と二酸化マンガン層を交  
互に蒸着し、あわせて 1.5 層の多層構成のものと、  
酸化インジウム層のみのものを作成した。酸化イ  
ンジウムのみのものの膜厚は 600 Å、酸化イン  
ジウムと二酸化マンガンの多層構成のものは、各  
ステップの膜厚をそれぞれ約 50 Å および 20 Å  
とし、合計 540 Å の膜厚とした。

光透過率は、酸化インジウムのものが Ar レーザー  
一波長 4880 Å で 1.1%、多層構成のものが  
1.8% であった。これに連続発振の Ar レーザー  
を走査速度 2.8 mm/sec で照射した。このとき焦点  
面におけるビーム径は、約 3.6 μ であった。

照射した部分を光学顕微鏡で観察したところ、こ  
の部分に明らかな光透過率の増加がみられ (4880  
Å 時約 5.8%)、情報に応じた画像が得られた。  
次に Ar レーザーの発振出力を次第に落としてゆ

くと、記録媒体上での実効出力 1.25 mW で、酸化  
インジウムのみのものが、7.5 μ で酸化インジウ  
ムと二酸化マンガンとの多層構成のものが記録不  
可能となつた。ただし、ここでいう記録不可能と  
は透過光学濃度の変化が 0.3 以下である場合をい  
い、以下同様とする。以上の結果から、二酸化マ  
ンガンと酸化インジウムとの多層構成のものの方  
が、酸化インジウムのみのものよりも、閾値が約  
4.0 倍低く、感度がすぐれていることが分る。

また、Ar レーザー・ビームを照射した部分を走  
査型電子顕微鏡と X 線マイクロアナライザー (島  
津 BX-MX-SM 型) で観察したところ、電子ビ  
ームを試料面に垂直入射させた観察では、記録層表  
面に何ら変化は認められず、インジウムおよびマ  
ンガンの明確な減少は認められなかつた。さらに  
この部位を電子ビームの入射角 70° で観察したと

ころ、レーザービームを照射した部分がわずかに  
隆起していることが観察された。

これは、この記録媒体の表面が、溶融蒸発除去さ  
れていないことを示している。

( 実施例 2 )

酸化インジウムと酸化第 1 銀 (Ag<sub>2</sub>O) を表2  
のような条件で厚さ 7.5 μ のポリエスチル基板上  
に、真空蒸着法を用いてつけた。

表 2

	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> O
真空度 Torr	$2 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$
加速電圧 kV	5.8	5.0
蒸着速度 $\mu/\text{sec}$	0.3	0.5
1-step の 膜厚 Å	~80	~20

蒸着材料の加熱は、電子ビームを用いて行い、  
記録層の構成は、酸化インジウムのみのものと、

酸化インジウムと酸化第一銀 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) を交互にあわせて 9 層の多層構成のものを作成した。酸化インジウムのみのものの膜厚は  $600\text{ \AA}$ 、酸化インジウムと酸化第一銀とを交互につけたものは、各ステップの膜厚がそれぞれ約  $80\text{ \AA}$  および  $20\text{ \AA}$  で、合計  $480\text{ \AA}$  とした。光透過率は、酸化インジウムのみのものが波長  $4880\text{ \AA}$  で  $11\%$ 、多層構成のものが、 $21\%$  であつた。これに実施例 1 と同じ条件で、Ar レーザーを照射したところ、照射した部位の光透過率が増加した。このとき、酸化インジウムのみの記録媒体では記録媒体上の実効出力  $125\text{ mW}$ 、酸化第一銀と酸化インジウムとの多層構成のものでは  $40\text{ mW}$  で書き込みが不可能となつた。

のことから、酸化第一銀との交互層の記録閾値が、酸化インジウムのみの記録閾値にくらべて、

約  $1/3$  に低下し、その分だけ感度が増加したことが分つた。

#### (実施例 3)

酸化インジウムと  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  を厚さ  $75\text{ \mu}$  のポリエスチル基板上に、電子ビーム加熱により、真空度  $7 \times 10^{-5}\text{ Torr}$  で同時に蒸着し、厚さ  $800\text{ \AA}$  の混合比を得た。この場合の、混合比は螢光 X 線による測定から、ほぼ  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Pb}_3\text{O}_4 = 2 : 1$  であつた。この記録媒体の光透過率は、波長  $4880\text{ \AA}$  で  $18\%$  であつた。これに実施例 1 と同じ条件で Ar レーザーを照射したところ、照射した部位が透明化し、情報に応じた画像が形成された。このときの記録閾値（記録が不可能となる出力）は、 $100\text{ mW}$  であり、酸化インジウムのみの記録閾値の約  $4/5$  であつた。

#### (実施例 4)

実施例 1 における酸化インジウムのかわりに、酸化スズを用いて、二酸化マンガンとの多層構成の記録媒体と、酸化スズのみからなる記録媒体を作成した。酸化スズは、真空度  $8 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ 、電子ビームの加速電圧  $50\text{ kV}$ 、蒸着速度  $0.6\text{ \AA/sec}$  の条件下で作成し、 $\text{MnO}_2$  は実施例 1 と同じ条件で作成した。

多層構成のものは、1ステップの膜厚が、酸化スズ約  $80\text{ \AA}$ 、二酸化マンガン約  $20\text{ \AA}$  で、交互にあわせて 12 層を蒸着し、合計膜厚を  $600\text{ \AA}$  とした。酸化スズのみのものは膜厚  $520\text{ \AA}$  とした。Ar レーザー波長  $4880\text{ \AA}$  における光透過率は多層構成のもので約  $21\%$ 、酸化スズのみのもので  $18\%$  であつた。

この記録媒体に実施例 1 と同様に Ar レーザーを照射したところ、記録閾値（記録不可能となるペ

ー）は、多層構成のもので  $95\text{ mW}$  酸化スズのみのものでは  $134\text{ mW}$  であつた。

したがつて、多層構成のものは記録閾値で、酸化スズのみのものの約  $70\%$ 、酸化インジウムのみのものの約  $76\%$  で、いずれに対しても感度が向上している。

#### (実施例 5)

酸化チタンと二酸化マンガンを厚さ  $75\text{ \mu}$  のポリエスチルフィルム上に、真空蒸着法を用いてつけた。二酸化マンガンの作成条件は、実施例 1 と同様にし、酸化チタンは真空度  $7 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ 、電子ビームの加速電圧  $60\text{ kV}$ 、蒸着速度  $0.2\text{ \AA/sec}$  の条件下で作成した。

多層構成のものは、1ステップの膜厚が、酸化チタン約  $90\text{ \AA}$ 、二酸化マンガン約  $20\text{ \AA}$  で交互にあわせて、12 層を蒸着し合計  $680\text{ \AA}$  とした。

酸化チタンのもののみのもので、約 560 Å とした。AT レーザー波長 4880 Å における光透過率は、多層構成のもので約 22 %、酸化チタンのみのもので、約 20 % であった。この記録媒体に実施例 1 と全く同じ条件でレーザー照射を行つたところ、記録閾値は、多層構成のもので、約 8.2 mW、酸化チタンのみのもので 10.7 mW であった。したがつて、酸化チタンと二酸化マンガンの多層構成のものは、記録閾値で、酸化チタンのみの場合の 74 %、酸化インジウムのみの場合の 66 % で、いずれに対しても、感度が向上している。ただし酸化チタンを含む記録媒体は経時変化による光透過率の増加が比較的大きかつた。

## (実施例 6)

実施例 1 において作成された酸化インジウムと二酸化マンガンの交互層からなる記録媒体に、

ZnS の反射防止膜を形成した。

膜厚は光学式膜厚監視装置によつて調節し、波長

4880 Å に対し 1/4 となるようにした。

このときの ZnS の膜厚は 1128 Å であつた。これに実施例 1 と同様の条件で AT レーザーを照射したところ、照射した部位の反射率が増加し画像が形成された。このときの記録閾値は 8.5 mW で、酸化インジウムのみの記録閾値の約 70 % であつた。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図～第 4 図は本発明に係る記録媒体の構成例の断面模式図。

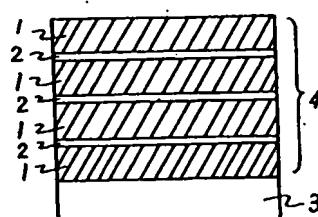
1 ････金属酸化物。 2 ････成化剤。

3 ･･基板。 4 ･･記録層。

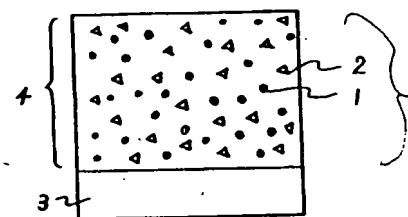
出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸島義一

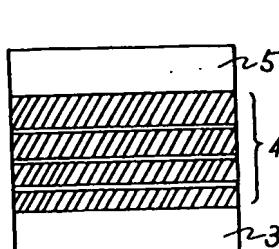
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

